

Rec'd PCT/PTO 19 DEC 2005 149

POLYMER FOR SOLUBILIZING NANOTUBE AND METHOD FOR SOLUBILIZING NANOTUBE USING THE POLYMER

Patent number: JP2004002850

Publication date: 2004-01-08

Inventor: CHEN JIAN

Applicant: ZYVEX CORP

Classification:

- international: C08G61/00

- european:

Application number: JP20030127132 20030502

Priority number(s): US20020255122 20020924; US20020377856P
20020502; US20020377920P 20020502

Also published as:



EP1359121 (A2)

US2004034177 (A1)

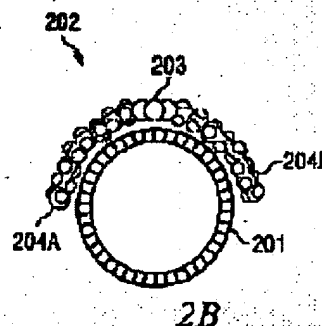
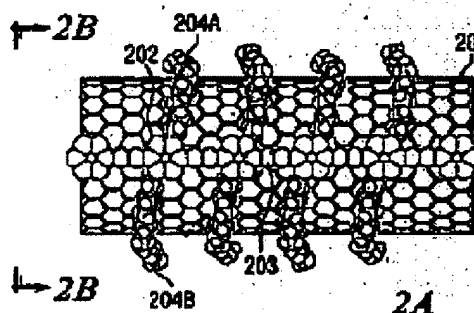
EP1359121 (A3)

Report a data error here:

Abstract of JP2004002850

<P>PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new non-enveloping approach for solubilizing nanotubes, such as carbon nanotubes, in an organic solvent and an inorganic solvent.

<P>SOLUTION: According to an embodiment of the invention, the surface of a carbon nanotube is functionalized in a non-enveloping mode by a functional conjugated polymer having functional groups for solubilizing a nanotube of this kind. Various embodiments provide a polymer which is non-covalently bonded to a carbon nanotube in a non-enveloping mode. For example, there are provided various embodiments each containing a carbon nanotube and a polymer having a relatively rigid skeletal structure suitable for being non-covalently bonded thereto, not around the diameter of the nanotube but substantially in its longitudinal direction. In the case of a preferable polymer, the interaction between the polymer skeletal structure and the nanotube surface is parallel [pi]-stacking. The polymer further contains at least one functional part, which is one of various desired functional groups suitable for solubilizing a carbon nanotube, as an extension part of the skeletal structure. <P>COPYRIGHT: (C)2004,JPO



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-2850

(P2004-2850A)

(43) 公開日 平成16年1月8日 (2004.1.8)

(51) Int. Cl.⁷

C08G 61/00

F 1

C08G 61/00

テーマコード (参考)

4 J O 3 2

審査請求 有 請求項の数 28 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2003-127132 (P2003-127132)	(71) 出願人	502405918 ズアイベクス、コーポレイション アメリカ合衆国テキサス州75081、リ チャードスン、ノース・ブレイノウ・ロウド 1321番
(22) 出願日	平成15年5月2日 (2003.5.2)	(74) 代理人	100073841 弁理士 真田 雄造
(31) 優先権主張番号	60/377856	(74) 代理人	100058136 弁理士 中島 宣彦
(32) 優先日	平成14年5月2日 (2002.5.2)	(74) 代理人	100104053 弁理士 尾原 静夫
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	ジャン、チェン アメリカ合衆国テキサス州75081、リ チャードスン、バッキングラム 411番 ア パートマント434
(31) 優先権主張番号	60/377920		
(32) 優先日	平成14年5月2日 (2002.5.2)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	10/255122		
(32) 優先日	平成14年9月24日 (2002.9.24)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

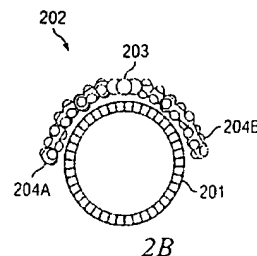
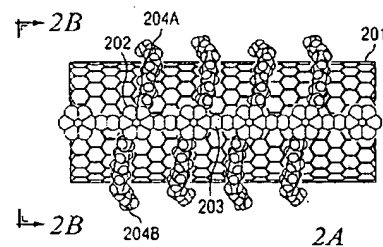
(54) 【発明の名称】 ナノチューブを可溶化するポリマーおよびそのポリマーを用いてナノチューブを可溶化する方法

(57) 【要約】

【課題】 有機および無機溶媒中でカーボンナノチューブなどのナノチューブを可溶化する新規な非包装アプローチが提供される。

【解決手段】 本発明のある実施形態に従えば、カーボンナノチューブ表面は、この種のナノチューブを可溶化する官能基を含む機能性共役ポリマーによって非包装的態様において機能化される。様々な実施形態は、非包装的態様においてカーボンナノチューブと非共有結合的に結合するポリマーを提供する。例えば、カーボンナノチューブと、その直径の周りではなく実質的にナノチューブの長手方向に沿って非共有結合的に結合するのに適した比較的剛性な骨格を備えたポリマーの様々な実施形態が提供される。好ましいポリマーでは、ポリマー骨格とナノチューブ表面の間の主な相互作用は、平行 π スタッキングである。ポリマーは、カーボンナノチューブを可溶化するのに適した様々な所望の官能基のいずれかである少なくとも1つの官能性部分を骨格からの延長部分としてさらに含む。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

前記ナノチューブをポリマーに提供すること、および
前記ポリマーを前記ナノチューブと非包装的態様において非共有結合的に結合させること
を含み、前記ポリマーが前記ナノチューブを可溶化する少なくとも 1 つの官能性部分を含
む、ナノチューブの可溶化方法。

【請求項 2】

前記提供が、前記ポリマーを前記ナノチューブに溶媒中で混合させることを含む請求項 1
に記載の方法。

【請求項 3】

前記溶媒が有機溶媒を含む請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記溶媒が水性溶媒を含む請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

前記ポリマーが、前記ナノチューブと非包装的態様の π スタッキングにより非共有結合的
に結合する骨格部分を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記ナノチューブがカーボンナノチューブである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記ポリマーがポリ（アリーレンエチニレン）、ポリ（フェニレンエチニレン）およびポ
リ（3-デシルチオフェン）からなる群から選択されるポリマーを含む請求項 1 に記載の
方法。

【請求項 8】

請求項 1 に記載の方法で得られる生成物。

【請求項 9】

請求項 1 に記載の方法によって可溶化された少なくとも 1 つのナノチューブを含む組成物
。

【請求項 10】

ナノチューブに非包装的態様において非共有結合的に結合する骨格部分、および
前記ナノチューブを可溶化するための少なくとも 1 つの官能性部分を含むナノチューブ可
溶化用ポリマー。

【請求項 11】

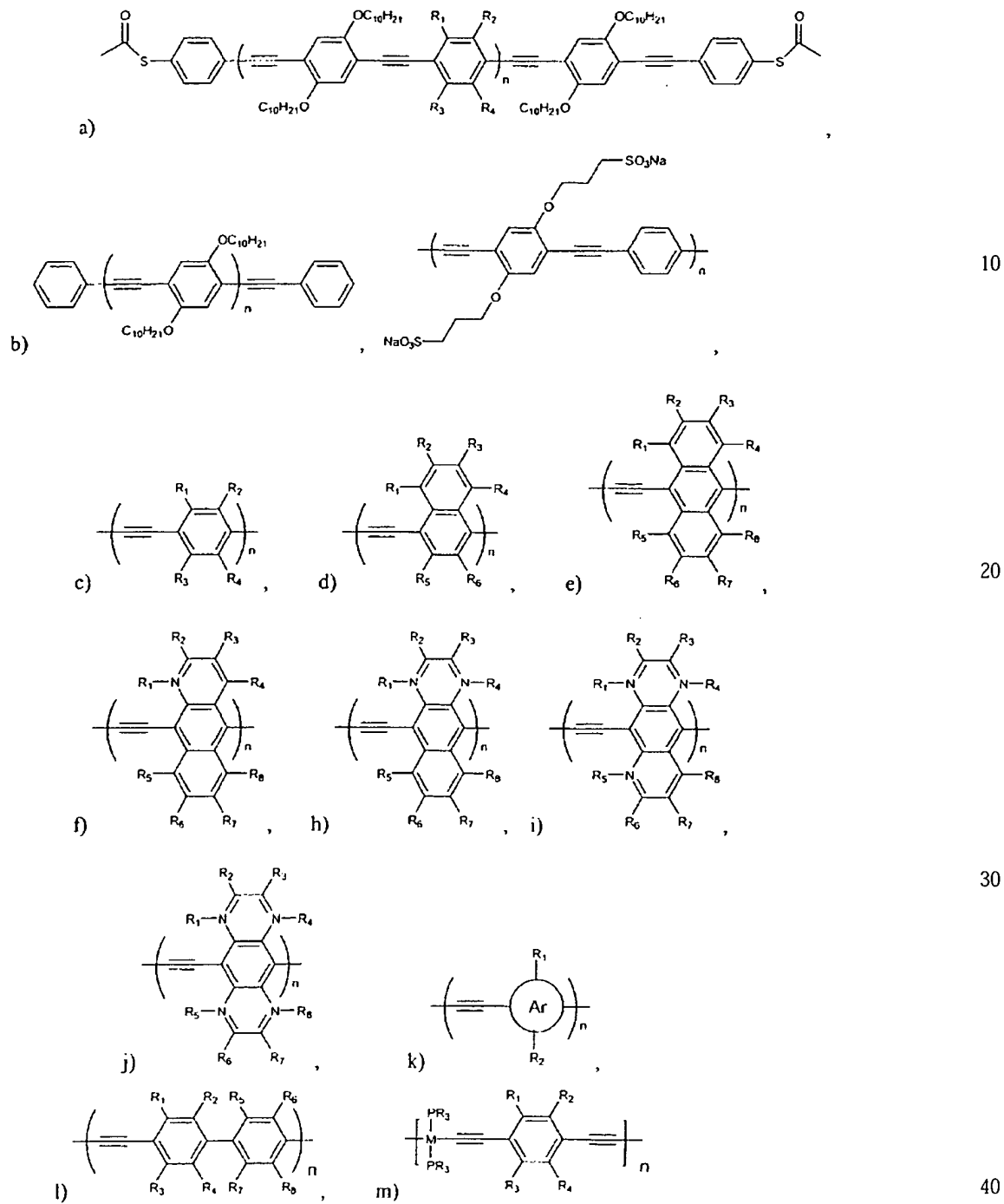
前記骨格部分が以下のものからなる群：

10

20

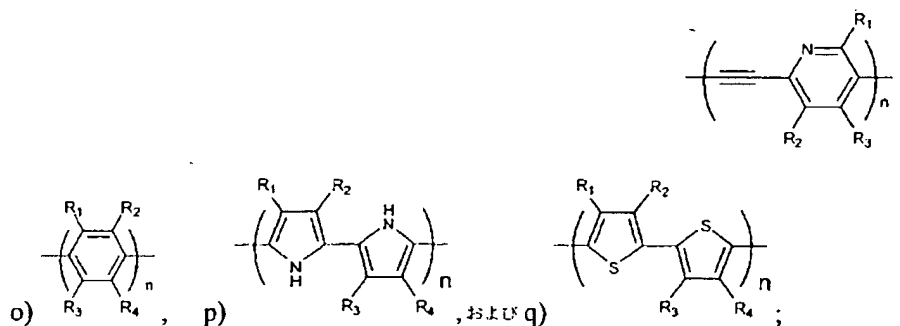
30

【化 1】



(式中、MはNi、PdおよびPtから選択される)、

【化 2】



10

(但し、上に挙げた骨格部分 a) ~ q) 中の $R_1 \sim R_8$ の各々は官能基を表わす) から選択される部分を含む請求項 10 に記載のポリマー。

【請求項 12】

ポリ(アリーレンエチニレン)、ポリ(フェニレンエチニレン) およびポリ(3-デシルチオフェン) からなる群から選択されるポリマーを含む請求項 10 に記載のポリマー。

20

【請求項 13】

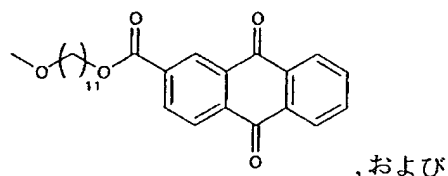
少なくとも 4 個の前記官能性部分 (R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4) をさらに含み、前記官能性部分が以下のものからなる群：

【化 3】

a) $R_1=R_4=H$ and $R_2=R_3=OC_{10}H_{21}$,

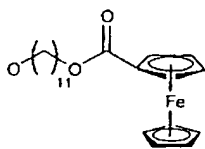
b) $R_1=R_2=R_3=R_4=F$,

c) $R_1=R_4=H$ and $R_2=R_3=$



30

d) $R_1=R_4=H$ and $R_2=R_3=$



40

から選択される官能性部分を含む請求項 14 に記載のポリマー。

【請求項 14】

前記ナノチューブがカーボンナノチューブである請求項 12 に記載のポリマー。

【請求項 15】

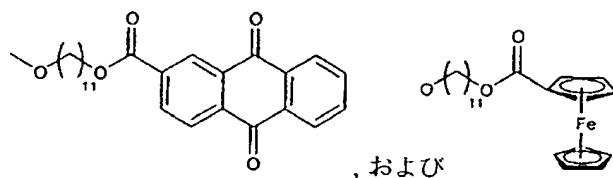
前記骨格部分が π スタッキングによって前記ナノチューブ表面と相互作用可能な請求項 12 に記載のポリマー。

【請求項 16】

前記少なくとも 1 つの官能性部分が、 H 、 $OC_{10}H_{21}$ 、 F 、

50

【化 4】



10

からなる群から選択される少なくとも1つの部分を含む請求項12に記載のポリマー。

【請求項17】

少なくとも1種のポリマーを少なくとも1つのナノチューブと溶媒中で混合すること、および

前記混合の結果、前記少なくとも1種のポリマーが前記少なくとも1つのナノチューブに非包装的態様において非共有結合的に結合し、かつ前記少なくとも1種のポリマーが前記少なくとも1つのナノチューブを可溶化すること

を含む方法。

【請求項18】

20

請求項17の方法で得られる生成物。

【請求項19】

請求項17に記載の方法によって可溶化された少なくとも1つのナノチューブを含む物質組成物。

【請求項20】

前記少なくとも1つのナノチューブが、カーボンナノチューブである請求項17に記載の方法。

【請求項21】

前記少なくとも1種のポリマーが、前記少なくとも1つのナノチューブとの前記非共有結合を形成する骨格部分を含む請求項17に記載の方法。

30

【請求項22】

前記骨格が、前記少なくとも1つのナノチューブの表面と π スタッキングを介して相互作用する請求項17に記載の方法。

【請求項23】

前記溶媒が以下のものからなる群： $CHCl_3$ 、クロロベンゼン、水、酢酸、アセトン、アセトニトリル、アニリン、ベンゼン、ベンゾニトリル、ベンジルアルコール、プロモベンゼン、プロモホルム、1-ブタノール、2-ブタノール、二硫化炭素、四塩化炭素、クロロベンゼン、クロロホルム、シクロヘキサン、シクロヘキサノール、デカリン、ジプロメタン、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールエーテル類、ジエチルエーテル、ジグリム、ジメトキシメタン、N,N-ジメチルホルムアミド、エタノール、エチルアミン、エチルベンゼン、エチレングリコールエーテル類、エチレングリコール、エチレンオキシド、ホルムアルデヒド、ギ酸、グリセリン、ヘプタン、ヘキサン、ヨードベンゼン、メシチレン、メタノール、メトキシベンゼン、メチルアミン、臭化メチレン、塩化メチレン、メチルピリジン、モルホリン、ナフタリン、ニトロベンゼン、ニトロメタン、オクタン、ペンタン、ペンチルアルコール、フェノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ピリジン、ピロール、ピロリジン、キノリン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、テトラクロロエチレン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、テトラリン、テトラメチルエチレンジアミン、チオフエン、トルエン、1,2,4-トリクロロベンゼン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、トリエチルアミン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、1,3,5-トリメチル

40

50

ベンゼン、*m*-キシレン、*o*-キシレン、*p*-キシレン、1, 2-ジクロロベンゼン、1, 3-ジクロロベンゼンおよび1, 4-ジクロロベンゼンから選択される溶媒を含む請求項17に記載の方法。

【請求項24】

少なくとも1種のポリマーを少なくとも1つのカーボンナノチューブと溶媒中で混合すること、

前記少なくとも1種のポリマーが前記少なくとも1つのカーボンナノチューブの表面と π スタッキングを介して相互作用すること、および

前記少なくとも1種のポリマーが前記少なくとも1つのカーボンナノチューブを可溶化すること

10

を含むカーボンナノチューブの可溶化方法。

【請求項25】

前記少なくとも1種のポリマーが、前記少なくとも1種のカーボンナノチューブと非包装的態様において非共有結合的に結合する請求項24に記載の方法。

【請求項26】

少なくとも1種のポリマーがポリ（アリーレンエチニレン）、ポリ（フェニレンエチニレン）およびポリ（3-デシルチオフェン）からなる群から選択されるポリマーを含む請求項24に記載の方法。

【請求項27】

請求項24に記載の方法で得られる生成物。

20

【請求項28】

請求項24に記載の方法によって可溶化された少なくとも1つのカーボンナノチューブを含む物質組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はナノチューブの可溶化に関する。より詳細には、ナノチューブの可溶化のためにナノチューブの側壁に非共有結合的に結合することができるポリマーに関する。

【0002】

【従来の技術】

30

関連出願への相互参照

本願は、2002年5月2日出願の「ナノチューブの溶解システムおよび方法」（“SYSTEM AND METHOD FOR DISSOLUTION OF NANOTUBES”）と題する米国仮出願第60/377, 856号および2002年5月2日出願の「ナノチューブ表面の機能化システムおよび方法」（“SYSTEM AND METHOD FOR FUNCTIONALIZATION OF NANOTUBE SURFACES”）と題する米国仮出願第60/377, 920号（これらの開示は言及によって本願に組込まれる）への優先権を主張する。

【0003】

カーボンナノチューブは1枚の六方グラフ用紙を継ぎ目のないチューブとなるように巻いて繋ぎとめたものとして視覚化できる。グラフ用紙上の各ラインは炭素炭素結合を表わし、各交点は炭素原子を表わす。

40

【0004】

一般に、カーボンナノチューブは細長い管状の物体であり、典型的には周囲に少数の原子しか存在しない。カーボンナノチューブは中空で、線形フラーレン構造を有する。カーボンナノチューブの長さは、分子程度のその直径の数百万倍にもなり得る。単層カーボンナノチューブ（SWNT: single-walled carbon nanotube）と多層カーボンナノチューブ（MWNT: multi-walled carbon nanotube）の両方の存在が認められている。

【0005】

50

カーボンナノチューブは、その物理的性質が非常に望ましくユニークな組み合わせ（例えば、強度と重量に関して）を有することから、現在、多数の用途が提案されている。また、カーボンナノチューブは電気伝導性も示す。Yakobson, B. I. 他、American Scientist, 85, (1997), 324~337; および Dresselhaus, M. S. 他、Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, 1996, San Diego: Academic Press, pp. 902~905 参照。例えば、カーボンナノチューブは銅や金よりも熱および電気の良い良導体であり、鋼のわずか6分の1の重量で鋼の100倍の引張強度を有する。カーボンナノチューブは非常に小さなサイズのものを生産することができる。例えば、ほぼDNA二重らせんサイズ（すなわち、人間の毛髪の太さのほぼ1/50, 000）のカーボンナノチューブが生産されている。

10

【0006】

その優れた特性を考慮すると、コンピュータ回路の構築から複合材料の補強、さらには医薬の送達まで、カーボンナノチューブは様々な用途に適している。その特性の結果として、カーボンナノチューブは、例えば、多くの場合に高い熱伝導性と小寸法および軽量性が要求される超小型電子デバイスへの応用も有用であろう。カーボンナノチューブの有望な用途の1つとして考えられているのは、電子電界放出技術を用いた平面パネルディスプレイにおける使用である（カーボンナノチューブは良い伝導体であるとともに電子放出材ともなり得るためである）。有望な用途としてさらに考えられるものとしては、携帯電話やラップトップコンピュータなどのための電磁遮蔽材、ステルス航空機用のレーダー吸収、ナノエレクトロニクス（新世代コンピュータ用メモリなど）、および高強度で軽量の複合材としての用途などが挙げられる。さらに、カーボンナノチューブは、電気化学的エネルギー貯蔵システム（例えばリチウムイオンバッテリー）およびガス貯蔵システムの領域で有望な候補材料である。

20

【0007】

カーボンナノチューブを生産するための様々な技術が開発されてきた。例として挙げれば、カーボンナノチューブを形成する方法は、米国特許第5, 753, 088号および第5, 482, 601号（これらの開示は言及によって本願に組込まれる）に記載されている。カーボンナノチューブを生産するための3つの最も一般的な手法は、1) レーザー気化法、2) 電気アーク法および3) 気相法（例えばHiPco（登録商標）プロセス）であり、これらについてはさらに以下に議論する。

30

【0008】

一般に、「レーザー気化」法は、カーボンナノチューブを生産する際に黒鉛を気化させるためにパルスレーザーを利用する。レーザー気化技術は、A. G. Rinzler 他、Appl. Phys. A, 1998, 67, 29にさらに記載されており、その開示は言及によって本願に組込まれる。一般に、レーザー気化法は、約1.1~1.3ナノメートル（nm）の直径を有するカーボンナノチューブを生産する。こうしたレーザー気化法は一般に非常に低収量のプロセスであり、少量のカーボンナノチューブを生産するのに比較的長い時間を要する。例えば、典型的には1時間のレーザー気化処理でおおよそ100ミリグラムのカーボンナノチューブがもたらされる。

40

【0009】

カーボンナノチューブを生産するための別の手法は、カーボンナノチューブをアーク放電を利用して合成する「電気アーク」法である。例として挙げれば、単層ナノチューブ（SWNT）は、金属触媒と黒鉛粉末の混合物（Ni:Y:C）を満たした黒鉛陽極を用いてヘリウム雰囲気下にアーク放電することによって合成できる（C. Journet 他、Nature（ロンドン）、388（1997）、756により詳細に記載されている）。典型的には、こうしたSWNTは、直径が5~20nmの範囲にわたる最密（close-packed）束（または「ロープ」）として生産される。一般に、SWNTは、ファン・デア・ワールス力によって結合した二次元の周期的な三角格子中にきれいに並んでいる。カーボンナノチューブを生産するアーク法は、C. Journet および P. Ber

50

n i e r、A p p l. P h y s. A, 6 7, 1 にさらに記載されており、その開示は言及によって本願に組込まれる。こうした電気アーク法を利用した場合、カーボンナノチューブ直径の平均は典型的にはおよそ1.3~1.5 nmであり、三角格子パラメーターはおよそ1.7 nmである。レーザー気化法と同様に、電気アーク製造法は一般に収量が非常に低く、少量のカーボンナノチューブを生産するのに比較的長い時間を要する。例えば、1時間の電気アーク処理は典型的にはおよそ100ミリグラムのカーボンナノチューブをもたらす。

【0010】

より新しくは、ライス大学 (R i c e U n i v e r s i t y) の R i c h a r d S m a l l e y と彼の同僚は、レーザー気化および電気アーク生産法よりはるかに多量のカーボンナノチューブを生産する別の方法(「気相」法)を発見した。気相法(それはH i P c o (登録商標)プロセスと呼ばれる)は、気相触媒反応を利用してカーボンナノチューブを生産する。H i P c o プロセスは、現代の産業プラントにおいて一般的な温度および圧力条件の下で、基礎的な産業ガス(一酸化炭素)を使用して、副生成物が実質的にない比較的多量のカーボンナノチューブをつくり出す。H i P c o プロセスは、P. N i k o l a e v 他、C h e m. P h y s. L e t t., 1999, 313, 91により詳細に記載されており、その開示は言及によって本願に組込まれる。

【0011】

上記のレーザー気化法および電気アーク法を使用して生産されるカーボンナノチューブの日量が、1日当たりおよそ1グラムであるのに対し、H i P c o プロセスは日量1ポンド(0.454 kg)以上のカーボンナノチューブの生産を可能となし得る。一般に、H i P c o 法は、典型的には、レーザー気化法や電気アーク法で生産されるより相対的に非常に小さな直径を有するカーボンナノチューブを生産する。例えば、H i P c o 技術によって一般に生産されるナノチューブは、およそ0.7~0.8 nmの直径を有する。

【0012】

全長(短縮されていない)カーボンナノチューブは、その高いアスペクト比、小さな直径、軽量、高強度、高い電気伝導性および熱伝導性により、ナノ構造材料用の究極的な炭素繊維と考えられる(C a l v e r t, P. N a t u r e 199, 399, 210およびA n d r e w s, R. 他、A p p l. P h y s. L e t t. 1999, 75, 1329参照。これらの開示は言及によって本願に組込まれる)。しかし、カーボンナノチューブ材料は一般的な有機溶媒には不溶である(E b b e s e n, T. W. A c e. C h e m. R e s. 1998, 31, 558~556参照。その開示は言及によって本願に組込まれる)。

【0013】

カーボンナノチューブの共有結合による側壁機能化はカーボンナノチューブの有機溶媒中への溶解をもたらし得る。なお、「溶解」と「可溶化」は本願では交換可能に使用されることに注目されるべきである。B o u l, P. J. 他、C h e m P h y s. L e t t. 1999, 310, 367およびG e o r g a k i l a s, V. 他、J. A m. C h e m. S o c. 2002, 124, 760~761参照。その開示は言及によって本願に組込まれる。このアプローチの欠点は、カーボンナノチューブ本来の特性が共有結合的な側壁面機能化によって著しく変えられてしまうということである。

【0014】

カーボンナノチューブはまた、ポリマー包装によって有機溶媒および水に可溶性とすることができ。D a l t o n, A. B. 他、J. P h y s. C h e m. B 2000, 104, 10012~10016; S t a r, A. 他、A n g e w. C h e m., I n t. E d. 2001, 40, 1721~1725; およびO' C o n n e l l, M. J. 他、C h e m. P h y s. L e t t. 2001, 342, 265~271を参照されたい(これらの開示は、言及によって本願に組込まれる)。カーボンナノチューブのこうしたポリマー包装の例を図1A~1Cに示す。ポリマー包装では、ポリマーがカーボンナノチューブの直径のまわりを「包む」。例えば、図1Aは、単層ナノチューブ(S W N T) 101のま

わりのポリマー包装 102A および 102B の例を示す。図 1B は、SWNT 101 のまわりのポリマー 103A および 103B 包装の例を示す。図 1C は、SWNT 101 のまわりのポリマー 104A および 104B 包装の例を示す。図 1A ~ 1C の各例でのポリマーが、同一であることに注意すべきである。また、これらの図は、生じるポリマー包装のタイプがランダムである（例えば、同一のポリマーが、図 1A ~ 1C の各々において異なる仕方でカーボンナノチューブを包んでいる）ことを示している。このアプローチの 1 つの欠点は、HiPco プロセスによって生産された小さな直径の単層ナノチューブの包装では、ポリマーに高歪みのコンホメーションが要求されるため、ポリマーによる包装が非常に非能率的であるということである。例えば、これらのポリマー包装アプローチでは、有機溶媒中、約 0.1 mg/ml の SWNT_{Shipco}。（すなわち、HiPco プロセスによって生産された SWNT）のみ可溶化可能である。SWNT_{HiPco} は現在高純度かつ大規模に生産され得る唯一の SWNT 材料である。

10

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、ナノチューブの可溶化方法、ナノチューブを可溶化するためのポリマー、および可溶化されたナノチューブを使用して形成され得る構成物による組成物を対象とする。本発明の実施形態は、カーボンナノチューブなどのナノチューブを溶媒に可溶化するための新しいアプローチを提供する。溶媒は原理的には、任意の溶媒とすることができる。本発明の実施形態によるカーボンナノチューブの可溶化は、有機溶媒中および水中で実験的に実証された。

20

【0016】

【発明を解決するための手段】

本発明のある実施形態によれば、カーボンナノチューブ表面は、そうしたナノチューブを可溶化する官能基を含む、機能（官能基結合）ポリマーによって非包装的態様において機能化される。本明細書において、「非包装的」とはナノチューブの直径を包む（*envelope the diameter*）のではないことを意味する。したがって、「非包装的態様」においてナノチューブにポリマーを結び付けることには、ポリマーをナノチューブの直径にわたって完全に包む以外、ポリマーのナノチューブへのどのような結合も含まれる。本発明のある実施形態について記述する場合、非包装的態様はさらに定義されかつ／または限定され得る。例えば、本発明の好ましい実施形態では、ポリマーは（例えば

30

【0017】

様々な実施形態は、非包装的態様でカーボンナノチューブと結び付くポリマーを提供する。より具体的には、その直径の周りではなく、実質的にナノチューブの長手方向に沿ってカーボンナノチューブと結び付くのに適した、比較的剛性な骨格を含む、様々なポリマーの実施形態が提供される。好ましいポリマーでは、ポリマー骨格とナノチューブ表面との間の主要な相互作用は、平行 π スタッキングである。このような相互作用は、ナノチューブと非共有結合的に結合する（あるいは、別なかたちで結び付く）ポリマーをもたらし得る。本発明の実施形態において利用できる官能基と結合した剛性なポリマーの例としては、（これらに限定されるものではないが）ポリ（アリーレンエチニレン）およびポリ（3-デシルチオフェン）が挙げられる。本発明の実施形態によれば、ポリマーは、骨格から延びる少なくとも 1 つの機能性の延長部分をさらに含み、ここで、そのような少なくとも 1 つの機能性の延長部分は、カーボンナノチューブの可溶化に適した様々な望ましい官能基のうちのいずれかを含む。

40

【0018】

本発明の 1 つの実施形態では、ナノチューブの可溶化方法が開示される。この方法は、非包装的態様でナノチューブに非共有結合的に結合するポリマー（ここでポリマーはナノチ

50

ューブを可溶化するための少なくとも1つの官能性部分を含む)をナノチューブと混合することを含む。本明細書において、「混合」は「加える」こと、「組み合わせる」こと、および少なくとも1つのナノチューブに少なくとも1種のポリマーを提供する同様の用語を包含するように意図されている。

【0019】

本発明の別の実施形態では、ナノチューブを可溶化するためのポリマーが開示される。ポリマーは、非包装的態様でナノチューブに非共有結合的に結合する骨格部分およびナノチューブを可溶化するための少なくとも1つの官能性部分を含む。

【0020】

別の実施形態では、溶媒中で少なくとも1つのナノチューブを少なくとも1種のポリマーと混合することを含む方法が開示される。ある実施形態では、溶媒は有機溶媒を含んでもよく、他の実施形態では、溶媒は水性溶媒を含んでもよい。混合によって、その少なくとも1種のポリマーは、その少なくとも1つのナノチューブと非包装的態様において非共有結合的結合を形成し、かつその少なくとも1種のポリマーは、少なくとも1つのナノチューブを可溶化する。

10

【0021】

別の実施形態では、カーボンナノチューブを可溶化する方法が提供される。この方法は、溶媒中で少なくとも1つのカーボンナノチューブを少なくとも1つのポリマーと混合することを含む。さらに、ある実施形態では、溶媒は有機溶媒を含んでもよく、他の実施形態では、溶媒は水性溶媒を含んでもよい。この方法は、 π スタッキングによって少なくとも1つのカーボンナノチューブの表面と相互作用する少なくとも1つのポリマーをさらに含み、その少なくとも1つのポリマーがその少なくとも1つのカーボンナノチューブを可溶化する。

20

【0022】

以上、以下に続く本発明の詳細な記述がよりよく理解されるように、本発明の特徴および技術的な利点をやや広汎に概説した。本発明の特許請求の範囲の主題を形成する本発明のさらなる特徴および利点について、以下に述べる。ここに示す着想および具体的実施形態は、本発明と同一の目的を実行するために他の構造を修正しまたは設計する基礎として、容易に利用され得ることは当業者に理解されるべきである。また、そのような同等な構成が本発明の特許請求の範囲に記載される発明の思想および範囲から外れないことも当業者は理解するべきである。本発明に特徴的であると考えられる新規な特徴は、構成および操作方法のいずれについても、本発明の他の目的および利点とともに、以下の記載を添付図面と関連付けて考慮することにより一層よく理解されるであろう。しかし、各図面は例示および説明の目的のみにおいて提示されるものであり、本発明の範囲を限定する定義として意図したものではない点は明らかに理解されるべきである。

30

【0023】

本発明をより完全に理解するために、添付図面に関連して以下の説明が参照される。

【0024】

【発明の実施の形態】

本発明の様々な実施例を上記図面に関して説明する。本発明の実施形態は、ナノチューブを溶媒に可溶にする新たなアプローチを提供する。有利には、本発明のある実施形態は有機溶媒への可溶化を可能にし、ある実施形態では水性溶媒への可溶化を可能にし得る。このアプローチは、カーボンナノチューブ表面が官能基結合ポリマーによって非包装的態様において機能化できるという発見に基づく。例えば、図2A～2Bには非包装的態様においてカーボンナノチューブと(例えば、非共有結合的結合で)結び付くポリマーの例示的分子モデルを示す。図2Bは図2A中に示すようにして得られる図2Aの断面図である。この例に示すように、カーボンナノチューブ(より具体的にはこの例では単層ナノチューブ)201は、これと非包装的態様において結び付くポリマー202を有する。

40

【0025】

ポリマー202は比較的剛性な骨格203を含み、これは、カーボンナノチューブ201

50

に対し、その直径の周りにではなく実質的にカーボンナノチューブ201の長手方向に沿って結び付く。したがって、ポリマー202は、非包装的態様で（それは、様々な理由（そのうちのいくつかは本明細書でより詳細に説明する）から有利である）カーボンナノチューブ201と結び付く。この例では、骨格203はナノチューブ201と（例えば、ナノチューブとの π スタッキング相互作用によって）結び付き、ここで、こうした骨格203は、実質的にナノチューブ201の長手方向に沿って延びており、ポリマー骨格203のいずれの部分もポリマー骨格203の他の任意の部分に対してナノチューブ直径の半分（half-diameter）を越えて延びることはない。例えば、骨格203は十分に剛性であるため、そのどの部分も、少なくとも骨格203の一部がナノチューブ201と結び付いている位置206から見てナノチューブ201の直径の半分（または「赤道線」）205を越える程度まで曲がることできない。本発明の実施形態に従って実施できる様々な骨格203の具体的剛性は様々に変わり得るが（例えば、実施形態によっては、そのような骨格203の一部は直径の半分205を越えて曲がっていてもよいが、その他の部分はナノチューブ201の位置206に沿っている）、このような骨格203は好ましくは、十分に剛性であって、ナノチューブ201を包まない（つまり、完全に直径を包むことがない）。もちろん、図2A～2Bの例で示されるように、ポリマー202の一部（例えば機能性（官能性）の延長部分204Aおよび204B）は、ナノチューブ201の直径のほぼ全体またはその一部に沿って延びていてもよいが、ポリマー202の骨格203は、好ましくは、ナノチューブ201の直径を包むことがない程度に十分に剛性である。

【0026】

ポリマー202は、さらに機能性（官能性）の延長部分204Aおよび204B（それはカーボンナノチューブ201を機能化するための所望の官能基のうちのいずれを含んでもよい）など骨格203から延びる様々な機能性（官能性）の延長部分を含んでもよい。本明細書においてさらに説明するように、本発明の実施形態では、カーボンナノチューブ201を可溶化するのに適した官能基をポリマー202に含む。

【0027】

非包装的態様においてカーボンナノチューブ201と（例えば π スタッキング相互作用によって）結び付くポリマー202の1つの利点は、機能性（官能性）の延長部分204Aおよび204Bなどの官能基をそうした官能基の間隔を正確にコントロールする所望のやり方で、骨格203に沿って配置できることである。包装的態様でカーボンナノチューブと結び付くポリマーでは、その間隔はポリマー包装に依存するのでポリマー上に配置された官能基の相対的な間隔をコントロールすることははるかに困難になる。骨格202に沿ったこうした官能基の間隔をコントロールすることにより、官能基が互いに、またはカーボンナノチューブ201と、および／または官能基がさらされるかもしれない他の要素と、どのような場合に／どのように相互作用するかについて、より多くのコントロールを提供することができる。

【0028】

カーボンナノチューブのこのような非共有結合的機能化の別の利点は、ナノチューブ本来の特性のほとんどすべてを保存しつつカーボンナノチューブ表面（側壁）に顕著な機能性を加え得る点である。すなわち、上記のように、カーボンナノチューブには、例えば強さ、重量、電気的な伝導性などに関する物理的性質について非常に望ましくユニークな組み合わせがある。したがって、ナノチューブ特性のほとんどすべてを保存しつつカーボンナノチューブを可溶化し得るということは、例えば材料科学で多くの可能性を提供する。例えば、ある応用例では、カーボンナノチューブは可溶性になり、少なくとも部分的にはナノチューブによってもたらされる所望の特性を有する物質（すなわち「材料」）の所望の組成物の形成に使用できる。その例の一部をさらに以下で説明する。

【0029】

カーボンナノチューブを可溶化する手法の例として、官能基の結合した剛性なポリマーであるポリ（アリーレンエチニレン）（本明細書では「1」、「3」、「4」とも呼ぶ）（Bunz, U. H. F. Chem. Rev. 2000, 100, 1605～1644およ

10

20

30

40

50

び McQuade, D. T. 他、J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 12389~12390 参照。なお、これらの開示は言及によって本願に組込まれる) およびポリ(3-デシルチオフェン)(本明細書では「2」とも呼ぶ)を使用した研究を行なった。図3A~3Cは本発明の実施形態である例示的ポリマー構造を示す。より具体的には、図3Aは、非共有結合的に非包装的態様においてカーボンナノチューブと結合するために使用され得る例示的なポリ(アリーレンエチニレン)(ラベル「1」が付されている)ポリマー構造を示す。図3A中で示される例示ポリマー構造は官能性の延長部 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 を含み、これらはカーボンナノチューブを可溶化する選択的な例として、以下の1a、1b、1c または 1d として実施することができる。

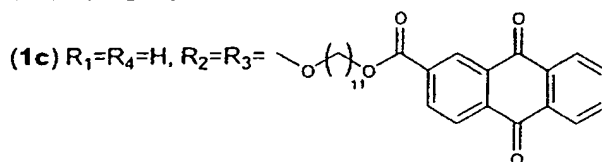
【化5】

10

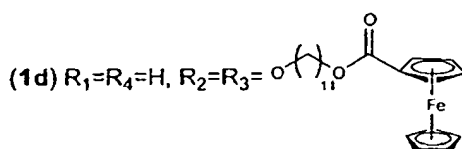
cither 1a, 1b, 1c, or 1d shown hereafter:

(1a) $R_1=R_4=H$, $R_2=R_3=OC_{10}H_{21}$

(1b) $R_1=R_2=R_3=R_4=F$



20



【0030】

図3Bは、非共有結合的に非包装的態様においてカーボンナノチューブと結合するために使用され得る別の例示的ポリ(アリーレンエチニレン)(ラベル「3」が付され、本明細書では「3」と呼ばれる)ポリマー構造を示す。さらに、図3Cは、非共有結合的に非包装的態様においてカーボンナノチューブで結合するために使用され得る別の例示的ポリ(アリーレンエチニレン)(ラベル「4」が付され、本明細書では「4」と呼ばれる)ポリマー構造を示す。図3A~3Cに示す例示的ポリマー構造1、3および4は、ポリ(フェニレンエチニレン)構造であるが、その他のポリ(アリーレンエチニレン)型構造も本発明の実施形態に従って使用することができる点は理解されるべきである。

30

【0031】

この種のカーボンナノチューブを可溶化する図2A~2Bに示す例と同様に、図3A~3Cの例示ポリマー構造は、非包装的態様においてカーボンナノチューブと非共有結合的に結合するために実施することができる。実際、図2A~2Bの例示的分子モデルは、上記図3Aのポリマーの実施例1aを示し、具体的にはこれは、 $1a_n = 1.5-SWNT(6,6)$ 複合体(つまりアームチェア型SWNT)を示す(ここでnは繰り返し数である)。本発明は、カーボンナノチューブを可溶化するために上に示した1a、1b、1cおよび1d(またはポリマー構造3および4の官能基)の官能基に限定されるようには意図しておらず、現在カーボンナノチューブを可溶化するものとして知られているもの、あるいは今後開発されるそうした官能基のいずれも、本発明の実施形態に従って使用され得る点が理解されるべきである。好ましくは、ポリマーに含まれる可溶化官能基はカーボンナノチューブ本来の特性を実質的に変化させない。

40

【0032】

50

図4は、非包装的態様においてカーボンナノチューブと非共有結合的に結合するために実施され得るポリマー構造の別の例を示す。より具体的には、図4は、本発明のある実施形態において実施され得る高度に位置規則的 (regioregular) な頭尾ポリ (3-デシルチオフェン) (ラベル「2」が付されている) の1つの例示的構造を示す。

【0033】

これまでの仕事 (Dalton, Star, および O'Connell, M. J. ら参照) とは対照的に、上記の1、2、3および4の骨格は剛性で、SWNTの周りを包むことができず、ポリマー骨格とナノチューブ表面の間の主要な相互作用は平行 π スタッキングである。さらに、下記の例示的骨格5~18も剛性でありナノチューブを包み込まず、ポリマー骨格とナノチューブ表面と間の主要な相互作用は平行 π スタッキングである。平行 π スタッキングは非共有結合的結合の1つのタイプである。Chen, R. J. 他, J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 3838~3839参照。その開示は言及によって本願に組込まれる。本明細書に示す手法は、こうしたポリマーを利用して有機溶媒 (CHCl_3 、クロロベンゼンなど) に様々なタイプのカーボンナノチューブを溶解可能にする (可溶化) のものであり、これは、ポリマー包装せずに π スタッキングによってカーボンナノチューブを可溶化した初めての例を示す。

【0034】

例として挙げれば、SWNTは、激しく振とうしかつ／または超音波浴処理後、 CHCl_3 中で1 (例えば1a、1b、1c若しくは1d)、2、3または4と混合することにより、容易に可溶化される。SWNT_{SHIPCO} (すなわち、HiPco法によって生産されたSWNT) を溶解するのに必要なSWNT_{SHIPCO}の最少重量比 (WR_{initial}) は、1:SWNT_{SHIPCO}、2:SWNT_{SHIPCO}、3:SWNT_{SHIPCO}、また4:SWNT_{SHIPCO}が約0.4であり、また、 CHCl_3 中のSWNT_{SHIPCO}の最大濃度は1dについて約5mg/mlである (これは非共有結合的機能化によるものとしては有機溶媒中SWNT_{SHIPCO}の最も高い溶解度を示す)。例として挙げれば、5.4mgの1a存在下に13.6mgのSWNT_{SHIPCO}を CHCl_3 6.8mlに溶解することができ、20.4mgの1d存在下に20.4mgのSWNT_{SHIPCO}を CHCl_3 4.0mlに溶解することができる。SWNT_{SLASER} (すなわち、レーザー法によって生産されたSWNT) およびSWNT_{ARC} (すなわち、アーク法によって生産されたSWNT) の最大濃度は、1aについて約0.5mg/mlである。SWNTの可溶性は、ポリマー側鎖の長さおよび組成の最適化によりさらに改善することができる。例えば、側鎖をより長くかつ／または分岐構造とすることにより、SWNTの溶解度をさらに改善することができる。

【0035】

別の例として、SWNTは、超音波浴処理後、4と混合することにより脱イオン水中で容易に可溶化される。例えば、SWNT_{SHIPCO} 13.7mgを13.7mgの4の存在下、脱イオン水6.9mlに溶解することができる。

【0036】

新しいポリマー (1a-1, $n_{\text{average}} = 19.5$; 1a-2, $n_{\text{average}} = 13$; 1b, $n_{\text{average}} = 19$; 1c, $n_{\text{average}} = 19$; 1d) が、既知の方法によって合成され同定された。Bunz, U. H. F. Chem. Rev. 2000, 100, 1605~1644参照。その開示は言及によって本願に組込まれる。この研究では3種類のSWNTを使用した: 1) 精製HiPco-SWNT (「SWNT_{SHIPCO}」; Carbon Nanotechnologies社製); 2) 精製レーザー成長精製SWNT (「SWNT_{SLASER}」); および3) 精製電気アーク成長精製SWNT (「SWNT_{ARC}」) である。1a-SWNT_{SHIPCO}複合体の調製手順の例は以下の通り: 14.7mgのSWNT_{SHIPCO}を29.4ml CHCl_3 中30分間超音波処理し不溶な固体の見られる不安定な懸濁液を得た。次いで、14.7mgの1aを加えると、ほとんどの可視的な不溶固体は激しい振とうのみで可溶になった。得られた溶液をさらに10~30分間超音波処理すると、10日以上にわたって検知可能

な固体沈殿のない黒色の安定した溶液が得られた。この黒色の非飽和カーボンナノチューブ溶液は見た目には非分散的であり、さらに長期間（例えば、10日以上）放置しても沈殿を生じなかった。生成物をPTFE薄膜ろ過（孔径0.2~0.8 μm ）によって回収し、 CHCl_3 で洗浄し、真空下に室温で乾燥して20.6 mgの黒い固体自立フィルム（バッキー（bucky）紙）を得た。

【0037】

私の2-SWNT_{SHIPCO}、1c-SWNT_{SHIPCO}、1b-SWNT_{SHIPCO}、1d-SWNT_{SHIPCO}、3-SWNT_{SHIPCO}、1a-SWNT_{SIASER}および1a-SWNT_{SARC}についての研究における手順は1a-SWNT_{SHIPCO}についての上記手順と似ている。調製したままのSWNT_{SHIPCO}およびCVD成長多層カーボンナノチューブ（MWNT）も CHCl_3 中で同様に可溶化できる。しかし、調製したままのSWNT_{SARC}は同様の手順を用いると不安定な懸濁液となってしまう。これはおそらく、ナノチューブの上のアモルファスカーボンコーティングが1とナノチューブ表面間の効率的な $\pi-\pi$ 相互作用を妨げるためであろう。

【0038】

PTFE薄膜ろ過および CHCl_3 洗浄ステップは遊離の1aを除去するために用いた。重量増加からは、最終生成物中の1a:SWNT_{SHIPCO}重量比（ WR_{final} ）は約0.38~0.40であると評価される。これは WR_{initial} に依存しない。例えば3種類の1a:SWNT_{SHIPCO}反応におけるWRデータは以下の通りである：1) $WR_{\text{initial}} = 1.00$ 、 $WR_{\text{final}} = 0.40$ 、2) $WR_{\text{initial}} = 0.40$ 、 $WR_{\text{final}} = 0.38$ 、3) $WR_{\text{initial}} = 0.40$ 、 $WR_{\text{final}} = 0.39$ 。この評価はまだ粗いが、 CHCl_3 中で「1」が単なる混合物ではなく、カーボンナノチューブとの安定かつ不可逆的に結合した複合体を形成し得ることを強く示唆する。

【0039】

本発明の好ましい実施形態は、ナノチューブ本来の特性のほとんどすべてを保持しつつカーボンナノチューブを可溶化するポリマーを提供する。例えば、図5Aは、SWNT_{SHIPCO}（ポリマーが結び付いていない場合）の薄膜可視スペクトルおよび薄膜近赤外（IR）スペクトルの例をグラフで示すものである。図5Bは、1a-SWNT_{SHIPCO}の薄膜可視スペクトルおよび薄膜近赤外（IR）スペクトルの例をグラフで示すものである。薄膜可視スペクトルおよび薄膜近赤外（IR）スペクトルによれば、（図5Bの）1a-SWNT_{SHIPCO}のバンド構造は（図5Aの）SWNT_{SHIPCO}本来のスペクトルと非常に近いことを示しており、これはSWNT_{SHIPCO}の電子構造がポリマーとの複合体形成に基本的に影響されないことを示している。吸収スペクトルおよびラマンスペクトルの両者からは、1a-SWNT_{SHIPCO}中の電荷移動はわずかであると考えられる。（図5Bの）1a-SWNT_{SHIPCO}のスペクトルには、3.5~2 eVの間で（図5Aの）SWNT_{SHIPCO}のものと重なる非常に広い信号（これは、ナノチューブ複合体中の1aの最低のエネルギー吸収から発生すると推測される）が存在する点に注目すべきである。

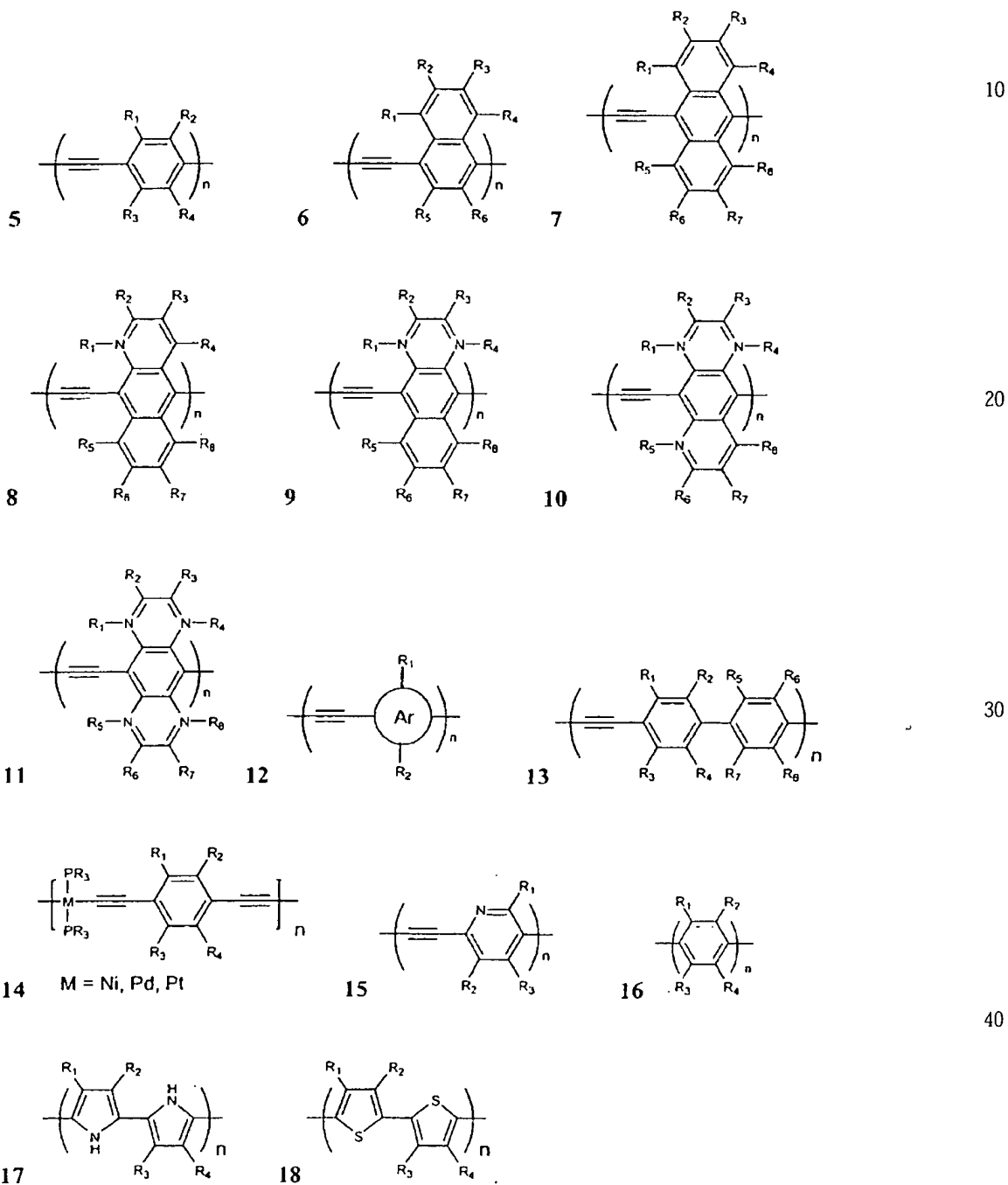
【0040】

1-SWNT_{SHIPCO}複合体で作られたバッキー紙（引張強度=28.3 MPa；ヤング率=4.5 GPa）は、純粋なSWNT_{SHIPCO}で作られたバッキー紙（引張強度=9.74 MPa；ヤング率=0.26 GPa）と比較して、機械的性質が著しい改善を示している。よりよく比較するために、これら両方のタイプのバッキー紙を（高温焼きなましをせずに）同じ室温薄膜ろ過プロセスによって生産した。これは、「1」がより効果的な $\pi-\pi$ 相互作用によってナノチューブ間の結合を増加させ得ることを示す。したがって、得られるバッキー紙の CHCl_3 への溶解はより緩慢であり、より低濃度である（ CHCl_3 中1a-SWNT_{SHIPCO}およそ0.1~0.2 mg/ml）。高いナノチューブ濃度が必要とされる用途（例えばポリマー複合体）では、ろ過せずにインサイチュで1-SWNT（ $W=0.4$ ） CHCl_3 溶液を調製して使用することが推奨される。

【 0 0 4 1 】

π 共役骨格構造を有する様々な他の可溶性で機能性のポリマーも、本発明の代替的实施形態に従って有機溶媒中のカーボンナノチューブを可溶化するために用いることができる。そのようなポリマー骨格構造のうちのいくつかを構造 5 ～ 18 として下記に示す (R は任意の有機官能基を表わし、A r は任意の π 共役構造を表わす) :

【 化 6 】



【 0 0 4 2 】

上記の骨格 5 ～ 18 では、n は好ましくは 2 以上であり、R は、 $R = O C_{10} H_{21}$ 、R 50

= C₁₀H₂₁などの任意の有機官能基または本明細書中で例えばナノチューブを可溶化するために記載した他の所望の官能基を表わす。例示的骨格5～15はポリ（アリーレンエチニレン）であり、骨格16はポリフェニレンであり、骨格17はポリピロールであり、骨格18はポリチオフェンである点が認識されるべきである。

【0043】

好ましい実施形態の1-SWNT_{SHIPC}。溶液は、ポリカーボネートやポリスチレンなどの他のポリマー溶液と均一に混合することができる。有機溶媒の除去により均質ナノチューブ-ポリカーボネートおよび均質ナノチューブ-ポリスチレン複合体を調製することができる。

【0044】

例として、ポリ（ビスフェノールAカーボネート）クロロホルム溶液（125mg/ml）0.6mlを1a-SWNT_{SHIPC}。のクロロホルム溶液（SWNT_{SHIPC}。1.3mg/ml）2.89mlに均一に混合した。クロロホルム溶媒を除去して均質SWNT/ポリ（ビスフェノールAカーボネート）複合体（SWNT_{SHIPC}。5wt%）を形成した。1a-SWNT_{SHIPC}。：ポリ（ビスフェノールAカーボネート）比を変えることにより異なるSWNT率を備えた一連のSWNT/ポリ（ビスフェノールAカーボネート）複合体が容易に調製できる。

【0045】

可溶性1a-SWNT_{SHIPC}。複合体は、商用ポリマーの機械的性質を著しく改善する。例えば、純粋なポリ（ビスフェノールAカーボネート）の引張強度と破壊歪みは、それぞれ26MPaおよび1.23%であるが、3.8wt%のSWNT_{SHIPC}。を充填（含有）させることで、ポリ（ビスフェノールAカーボネート）の引張強度（43.7MPa）と破壊歪み（19.1%）はそれぞれ68%および1800%増加する（平均Mwおよそ64,000）。

【0046】

図6A～6D、7A～7Bおよび8A～8Cは透過型電子顕微鏡（TEM）画像を示し、図9は、電界放出走査型電子顕微鏡（SEM）画像を示す。これらについては以下に詳述する。より具体的には、図6Aは、1-SWNT_{SIASER}のTEM画像を示す。図6Bは、1-SWNT_{SARC}のTEM画像を示す。また、図6Cおよび6Dは、1-SWNT_{SHIPC}。のTEM画像を示す。参考のために図6A～6Dの中に示すスケールバーは100nmである。

【0047】

図7Aおよび7Bは、1a-SWNT_{SIASER}の高分解能TEM画像を示す（120kV、新たに調製した1a-SWNT_{SIASER}のクロロベンゼン溶液（およそ0.05mg/ml）1滴を、Kimwipes紙ふきんと接触しているHoley Carbon 400メッシュTEMグリッド（SPI Suppliers、およびFormvarコーティングを除去した）上に置いた。溶媒を紙ふきんに速やかに吸収させて、ナノチューブの凝集を防止した。）。参考のために図7A～7B中に示すスケールバーは5nmである。

【0048】

図8A～8Cは、1a-SWNT_{SARC}の高分解能TEM画像を示す（120kV。新たに調製した1a-SWNT_{SIASER}クロロベンゼン溶液（およそ0.05mg/ml）1滴を、Kimwipes紙ふきんと接触しているHoley Carbon 400メッシュTEMグリッド（SPI Suppliers、およびFormvarコーティングを除去した）上に置いた。溶媒を紙ふきんに速やかに吸収させて、ナノチューブの凝集を防止した。）。参考のために図8A～8C中に示すスケールバーは5nmである。

【0049】

図9は、バッキー（Bucky）紙（1a-SWNT_{SHIPC}。）の裂いた端部の電界放出SEM画像（1.00kV）を示し、試料の大多数がSWNTナノリボンであることを例証する。TEM画像は、1a-SWNT_{SIASER}および1a-SWNT_{SARC}

10

20

30

40

50

中では大多数のSWNTが小さなロープ（2～6 nm、図6A、6B、7A、7Bおよび8A～8Cを参照）であるのに対し、1a-SWNT_{SHIPC}。中では大多数のSWNTが小さなロープの集合体であるナノリボンであることを示す（図6C、6Dおよび9を参照）。ねじれたSWNTナノリボンのTEMグリッド表面上での観察結果を図6Dに示すが、これは、こうした2次元（2D）集合体の丈夫さを示し、ナノチューブの長手方向に沿って延びるポリマー骨格との π スタッキング相互作用をさらに裏付ける。2D集合体が丈夫でない場合は、TEMグリッド表面上で容易に小さなロープに崩壊するので、そのようなナノリボンは丈夫さを示しているのである。例えば、側鎖端部に嵩高および／またはイオン性の官能基を有する1を用いることにより、こうした2D集合体を妨害し、小ロープおよび個別のSWNT_{SHIPC}。を得ることも可能なはずである。

10

【0050】

1-SWNT_{SHIPC}。複合体（引張り強さ＝28.3 MPa；ヤング率＝4.5 GPa）で作られたバッキー紙は、純粋なSWNT_{SHIPC}。（引張り強さ＝9.74 MPa；ヤング率＝0.26 GPa）のバッキー紙と比較して、機械的性質が定量的に著しい改善を示している。よりよく比較するために、これら両方のタイプのバッキー紙を（高温焼きなましをせずに）同じ室温膜ろ過プロセスによって生産した。

【0051】

上記を考慮して、本発明の実施形態が非包装的態様でナノチューブ（例えばカーボンナノチューブ）と非共有結合的に結合することができる分子構造を提供することが認識されるべきである。さらに、分子構造は、分子構造が結び付くナノチューブを可溶化するために1つ以上の官能基を含んでもよい。好ましくは、分子構造は、ナノチューブと非共有結合的に結合を形成するが、ある種の実施態様では、分子構造は非包装的態様においてナノチューブと共有結合を形成するものでもよい。

20

【0052】

ナノチューブを可溶性にすれば、物質（一例としては、プラスチックを含む）の様々な組成物の特性を増強する際にその使用を考慮に入れることができる。不溶なナノチューブは、商用プラスチックおよび接着剤中に均一に分散できず、したがって、不溶なナノチューブの添加によって調製されたポリマー化合物は、プラスチックの機械的性能にほとんど改善効果を与えなかった（Ajayan, P. M. 他、Adv. Mater. 2000, 12, 750；Schadler, L. S. 他、Appl. Phys. Lett. 1998, 73, 3842）。対照的に、可溶性ナノチューブは、プラスチックの機械的性能を著しく改善することができる。例えば、純粋なポリ（ビスフェノールAカーボネート）の引張強度と破壊歪みは、それぞれ26 MPaおよび1.23%であるが3.8 wt% SWNT_{SHIPC}。充填物はポリ（ビスフェノールAカーボネート）（平均Mwおよそ64,000）の引張強度（43.7 MPa）と破壊歪み（19.1%）をそれぞれ68%および1800%増加させる。

30

【0053】

上記の様々な例では、カーボンナノチューブの可溶化、特に単層ナノチューブについて述べてきたが、本発明の実施形態はカーボンナノチューブの応用のみに限定されるものではない。ナノチューブは、例えば炭素、窒化ホウ素およびこれらの複合物などの様々な材料から形成することができる。ナノチューブは単層ナノチューブでもよいし多層ナノチューブでもよい。したがって、ここでは上記のようにカーボンナノチューブの可溶化について例を挙げたが、本発明のある実施形態は他の様々な種類のナノチューブの可溶化に利用することができ、多層カーボンナノチューブ（MWNT）、窒化ホウ素ナノチューブやこれらの複合体も含まれる（但し、これらに限定されるものではない）。したがって、本明細書において、「ナノチューブ」という用語はカーボンナノチューブのみに限定されない。むしろ「ナノチューブ」という用語は本明細書では広い意味で用いており、特にことわらない限り、現在知られているか今後開発される任意のタイプのナノチューブを包含するように意図される。

40

【0054】

50

本発明およびその利点を詳細に述べてきたが、本発明では、添付する特許請求の範囲によって定義されるような発明の思想および範囲から外れずに、様々な変更、置換および改変を行なうことができることは理解されるべきである。さらに、本願の範囲は、明細書に記載されたプロセス、機械、製造、組成物、手段、方法およびステップの特別の具体的実施形態に限定されるものではない。当業者は本発明の開示から、既存の、あるいは今後開発される、プロセス、機械、製造、問題の組成物、手段、方法またはステップであって、対応する実施形態において記述したのと同じ機能を実質的に実行し、あるいは同じ結果を実質的に達成するものも、本発明に従って利用され得ることを容易に理解するであろう。したがって、添付した特許請求の範囲は、その範囲内にそのようなプロセス、機械、製造、問題の組成物、手段、方法またはステップを含むものとして意図される。

10

【図面の簡単な説明】

【図 1】図 1 A ~ 1 C は従来技術のカーボンナノチューブのポリマー包装の例を示す模式図である。

【図 2】図 2 A ~ 2 B は本発明の実施形態に従って非包装的態様においてカーボンナノチューブと結び付くポリマーの分子モデルの例を示す模式図である。

【図 3】図 3 A ~ 3 C は本発明の実施形態に従った例示的ポリマー構造を示す模式図である。

【図 4】本発明の実施形態に従って非包装的態様でカーボンナノチューブに結合させるのに利用可能なポリマー構造の例を示す模式図である。

【図 5 A】SWNT_{SHIPCO}。薄膜の可視および近赤外 (IR) スペクトル (これと結び付くポリマーのない場合) を例証するグラフである。

20

【図 5 B】本発明の実施形態の例示ポリマーによって可溶化された SWNT_{SHIPCO}。薄膜の可視および近赤外 (IR) スペクトルを例証するグラフである。

【図 6 A】本発明の実施形態の例示ポリマーによって可溶化された SWNT_{laser} (すなわち、レーザー法によって生産された SWNT) の透過型電子顕微鏡 (TEM) 画像を示す図である。

【図 6 B】本発明の実施形態の例示ポリマーによって可溶化された SWNT_{sarc} (すなわち、アーク法によって生産された SWNT) の TEM 画像を示す図である。

【図 6 C】本発明の実施形態の例示ポリマーによって可溶化された SWNT_{SHIPCO} の TEM 画像を示す図である。

30

【図 6 D】本発明の実施形態の例示ポリマーによって可溶化された SWNT_{SHIPCO} の TEM 画像を示す図である。

【図 7 A】本発明の実施形態の例示ポリマーによって可溶化された SWNT_{laser} の高分解能 TEM 画像を示す図である。

【図 7 B】本発明の実施形態の例示ポリマーによって可溶化された SWNT_{laser} の高分解能 TEM 画像を示す図である。

【図 8】図 8 A ~ 8 C は本発明の実施形態の例示ポリマーによって可溶化された SWNT_{sarc} の高分解能 TEM 画像を示す図である。

【図 9】本発明の実施形態の可溶化手法によって形成されたバッキー (Bucky) 紙を裂いた端部の電界放出走査電子顕微鏡 (SEM) 画像 (1.00 kV) を示す (これは試料の大多数が SWNT ナノリボンであることを例証する) 図である。

40

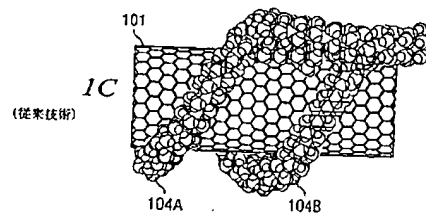
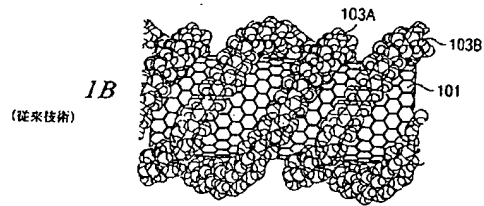
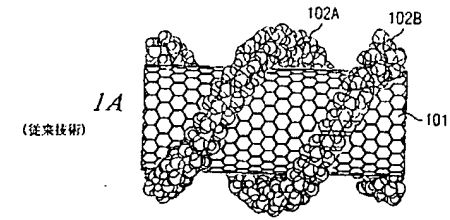
【符号の説明】

201 カーボンナノチューブ

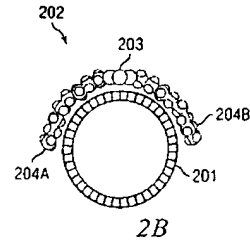
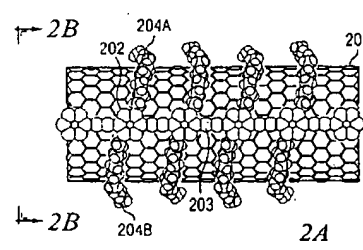
202 ポリマー

203 骨格

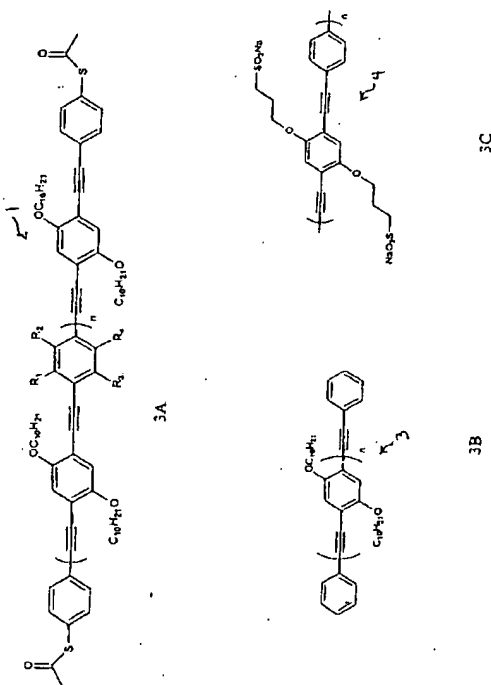
【図 1】



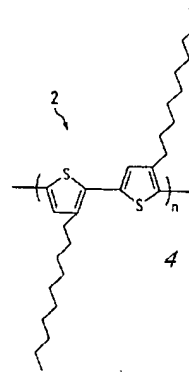
【図 2】



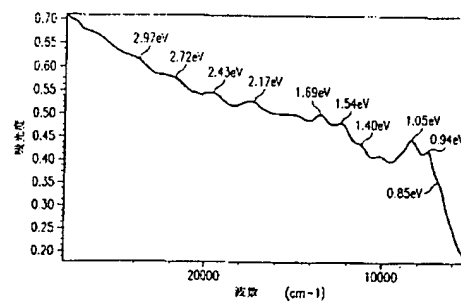
【図 3】



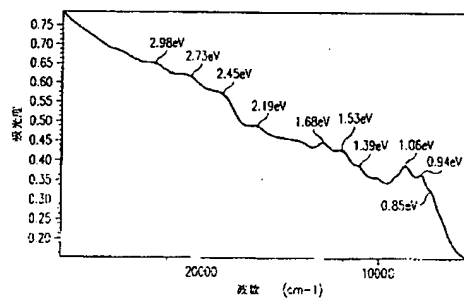
【図 4】



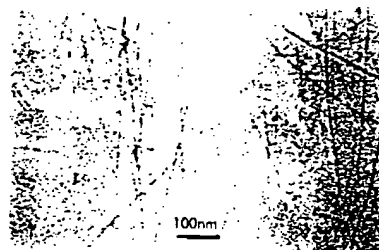
【図 5 A】



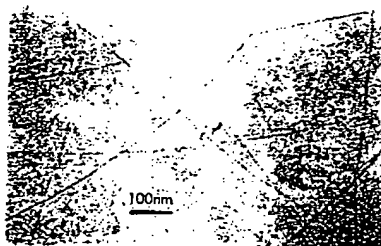
【図 5 B】



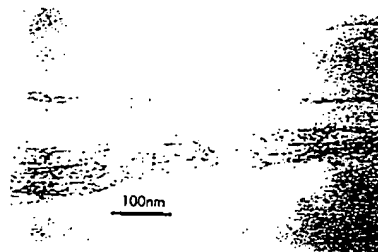
【図 6 B】



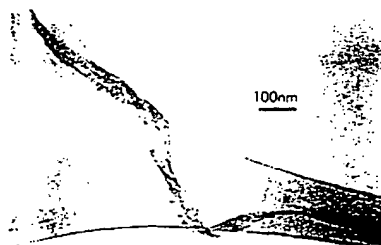
【図 6 A】



【図 6 C】



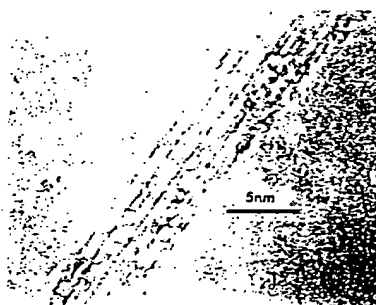
【図 6 D】



【図 7 B】

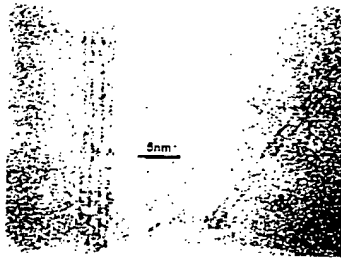


【図 7 A】



【 図 8 】

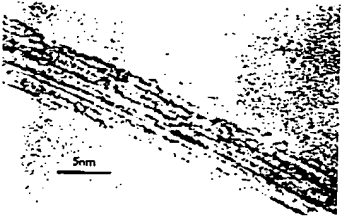
8A



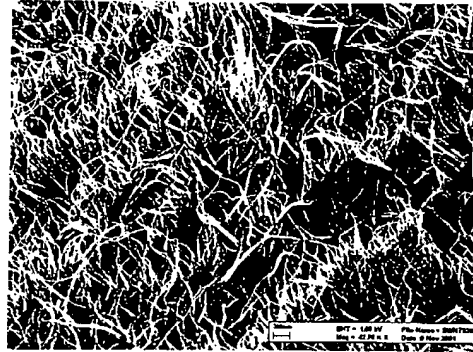
8B



8C



【 図 9 】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4J032 BA03 BA04 BA12 BA13 BA14 BB01 CA03 CA04 CA12 CA62
CB01 CF03